(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C07D 405/04

(11) 공개번호 특1993-0007940
(43) 공개일자 1993년05월20일

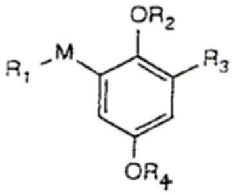
(21) 출원번호 10-1992-0019147
(22) 출원일자 1992년10월16일
(30) 우선권주장 3042/91-1 1991년10월17일 스위스(CH)
(71) 출원인 시바-가이기 에이지 베르너 발데크
스위스연방 4002 바슬 클리벡스트라세 141
(72) 발명자 고트프리트 제델마이어
독일연방공화국 7801 샬슈타트 에르렌베크 11
게르하르트 피셔
독일연방공화국 데-7812 바트 크로찡엔 피히덴베크 16
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사청구 : 없음

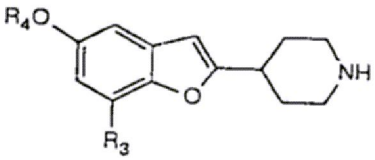
(54) 치환된 하이드로퀴논 유도체

요약

하기 일반식(Ⅰ)의 화합물은 일반식(ⅩⅡ)의 화합물을 제조하는데 사용 될 수 있다.

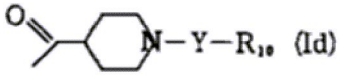


(I)



(XII)

상기 식에서, R_4는 저급 알킬이고, R_1은 하이드록시, 할로겐, 일반식 -P(=O)(R_5)R_6(Ⅰa)의 그룹, 일반식 -P^+(R_7)(R_8)R_9X-(Ⅰb)의 그룹 또는 일반식 -Si(R_7)(R_8)R_9(Ⅰc)의 그룹이며, M은 메틸린이고, R_2는 수소, 또



(Id)

는 일반식 의 그룹이며, R_3은 수소 또는 할로겐이거나; R_1은 하이드록시 또는 저급알콕시이고, M은 카보닐이며, R_2는 수소이고, R_3은 할로겐이며, R_5 및 R_6은 서로 독립적으로 저급알킬, 저급알콕시 또는 N, -EL-저급 알킬아미노이거나 벤질, 벤질옥시, 페닐 또는 펜옥시(여기서, 이들 각각은 비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된다)이고, R_7, R_8, 및 R_9은 서로 독립적으로 저급 알킬;비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된 페닐 ; 또는 푸릴이며, X^-는 할로겐화수소산, 저급알칸설폰산 및 할로-저급 알칸 설폰산의 음이온이거나 또는 비치환되거나 저급 알킬 또는 할로겐에 의해 일치환된 벤젠술폰산의 음이온이고, Y는 직접 결합이고, R_{10}은 저급 알킬 ; 알릴; 시아노; 저급알칸설포닐; 할로-저급 알칸설포닐; 비치환되건 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일 -또는 이치환된 벤질; 또는 비치환되거나 저급 알킬 또는 할로겐에 의해 일치환된 벤젠설포닐이거나, 또는 Y는 구조식 -(C=O)-(Ⅰe)의 그룹 또는 구조식 -(C=S)-(Ⅰf)의 그룹이고, R_{10}은 할로겐, 저급 알킬, 할로-저급 알킬, 저급알콕시, 저급 알케닐옥시, 페닐-저급알케닐옥시, 할로-저급 알콕시 또는 저급 알킬티오이거나, 페닐, 펜옥시, 페닐티오, 벤질, 벤질옥시 또는 벤질티오(여기서, 이들 각각은 비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된다.)이되, 단, R_1이 그룹(Ⅰb)(여기서, R_7, R_8, 및 R_9은 각각 비치환된 페닐이고, X-는 브로마이드 이온이다)이고 M이 메틸렌이

며 R_2가 수소이고, R_4가 메틸이 화합물(Ⅰ)에 있어서, R_3은 수소가 아니고, 또는 R_1이 하이드록시이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_4가 메틸 또는 에틸인 화합물(Ⅰ)에 있어서도 R_3은 수소사 아니다.

이들은 자체가 공지된 방법에 따라 제조된다.

명세서

[발명의 명칭]

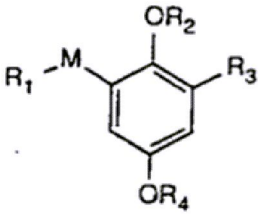
치환된 하이드로퀴논 유도체

본 내용은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음.

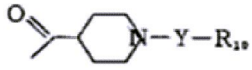
(57) 청구의 범위

청구항 1

유리 형태 또는 염 형태인 하기 일반식(Ⅰ)의 화합물.



(I)

상기 식에서, R_4는 저급 알킬이고, R_1은 하이드록시, 할로겐, 일반식 $-P(=O)(R_5)R_6$(Ⅰa)의 그룹, 일반식 $-P^{+}(R_7)(R_8)R_9X^{-}$(Ⅰb)의 그룹 또는 일반식 $-Si(R_7)(R_8)R_9$(Ⅰc)의 그룹이며, M은 메틸린이고, R_2는 수소, 또는 일반식  (Ⅰd)의 그룹이며, R_3은 수소 또는 할로겐이거나; R_1은 하이드록시 또는 저급알콕시이고, M은 카보닐이며, R_2는 수소이고, R_3은 할로겐이며, R_5 및 R_6은 서로 독립적으로 저급 알킬, 저급알콕시 또는 N, N-디-저급 알킬아미노이거나 벤질, 벤질옥시, 페닐 또는 펜옥시(여기서, 이들 각각은 비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된다)이고, R_7, R_8, 및 R_9은 서로 독립적으로 저급 알킬;비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된 페닐 ; 또는 푸릴이며, X^{-}는 할로겐화수소산, 저급알칸설폰산 및 할로-저급 알칸 설폰산의 음이온이거나 또는 비치환되거나 저급 알킬 또는 할로겐에 의해 일치환된 벤젠술폰산의 음이온이고, Y는 직접 결합이고, R_{10}은 저급 알킬 ; 알릴; 시아노; 저급알칸설포닐; 할로-저급 알칸설포닐; 비치환되건 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일 -또는 이치환된 벤질; 또는 비치환되거나 저급 알킬 또는 할로겐에 의해 일치환된 벤젠설포닐이거나, 또는 Y는 구조식 $-(C=O)-$(Ⅰe)의 그룹 또는 구조식 $-(C=S)-$(Ⅰf)의 그룹이고, R_{10}은 할로겐, 저급 알킬, 할로-저급 알킬, 저급알콕시, 저급 알케닐옥시, 페닐-저급알케닐옥시, 할로-저급 알콕시 또는 저급 알킬티오이거나, 페닐, 펜옥시, 페닐티오, 벤질, 벤질옥시 또는 벤질티오(여기서, 이들 각각은 비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된다.)이되, 단, R_1이 그룹(Ⅰb)(여기서, R_7, R_8, 및 R_9은 각각 비치환된 페닐이고, X^{-}는 브로마이드 이온이다)이고 M이 메틸렌이며 R_2가 수소이고, R_4가 메틸이 화합물(Ⅰ)에 있어서, R_3은 수소가 아니고, 또는 R_1이 하이드록시이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_4가 메틸 또는 에틸인 화합물(Ⅰ)에 있어서도 R_3은 수소가 아니다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, R_4가 저급 알킬이고, R_1이 하이드록시, 할로겐, 그룹(Ⅰa) 또는 그룹(Ⅰb)이며 M이 메틸렌이고, R_2가 수소 또는 그룹(Ⅰd)이며, R_3이 수소 또는 할로겐이건, 또는 R_1이 하이드록시 또는 저급 알콕시이고 M이 카보닐이며, R_2가 수소이고, R_5 및 R_6은 서로 독립적으로 저급 알콕시이고, R_7, R_8및 R_9는 각각 비치환된 페닐 또는 푸릴이며 X-는 할로겐화 수소산의 음이온이고 Y는 그룹(Ⅰe)이며, R_{10}은 저급 알콕시, 저급 알케닐옥시 또는 페닐-저급 알케닐옥시이되, 단 R_1이 그룹(Ⅰb)(여기서, X^{-}는 브로마이드 이온이다)이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_4가 메틸렌 화합물(Ⅰ)에 있어서, R_3이 하이드록시이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_4가 메틸 또는 에틸인 화합물(Ⅰ)에 있어서도, R_3이 수소가 아닌 유리 형태 또는 염 형태의 일반식(Ⅰ)의 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, R_1이 하이드록시 또는 그룹(Ⅰb)이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소 또는 그룹(Ⅰd)이고, R_3이 수소 또는 할로겐이며, R_2가 저급 알킬이고, R_7, R_8및 R_9는 각각 비치환된 페닐 또는 푸릴이며 X-는 할로겐화 수소산의 음이온이고 Y는 그룹(Ⅰe)이며, R_{10}은 저급 알콕시이되, 단 R_1이 그룹(Ⅰb)(여기서, X^-는 브로마이드 이온이다)이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_4가 메틸렌 화합물(Ⅰ)에 있어서, R_3이 수소가 아니며 또한 R_1이 하이드록시이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_4가 메틸 또는 에틸인 화합물(Ⅰ)에 있어서도, R_3이 수소가 아닌 유리 형태 또는 염 형태의 일반식(Ⅰ)의 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, R_1이 하이드록시 또는 그룹(Ⅰb)이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소 또는 그룹(Ⅰd)이고, R_3이 할로겐(예 : 브롬)이며, R_4가 C_1-C_4알킬(예 : 메틸)이고, R_7, R_8및 R_9는 각각 비치환된 페닐 또는 푸릴이며 X^-는 할로겐화 수소산의 음이온(예 : 클로라이드 이온 또는 브로마이드 이온)이고 Y가 그룹(Ⅰe)이며, R_{10}이 C_1-C_4알콕시(예 : 에톡시)인 유리 형태 또는 염 형태의 일반식(Ⅰ)의 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, R_1이 그룹(Ⅰb)이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_3이 할로겐(예 : 브롬)이며, R_4가 C_1-C_4알킬(예 : 메틸)이고, R_7, R_8및 R_9는 서로 독립적으로 비치환된 페닐이며 X^-는 할로겐화 수소산의 음이온(예 : 클로라이드 이온 또는 브로마이드 이온)이고 Y가 그룹(Ⅰe)이며, R_{10}이 C_1-C_4알콕시(예 : 에톡시)인 유리 형태 또는 염 형태의 일반식(Ⅰ)의 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, R_1이 그룹(Ⅰb)이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_3이 할로겐(예 : 브롬)이며, R_4가 C_1-C_4알킬(예 : 메틸)이고, R_7, R_8및 R_9는 서로 독립적으로 비치환된 페닐이며 X-는 할로겐화 수소산의 음이온(예 : 클로라이드 이온 또는 브로마이드 이온)인 유리 형태 또는 염 형태의 일반식(Ⅰ)의 화합물.

청구항 7

3-브로모-2-하이드록시-5-메톡시-벤질알콜.

청구항 8

[(3-브로모-2-하이드록시-5-메톡시-페닐)메틸]-트리페닐-포스포늄 클로라이드.

청구항 9

[(3-브로모-2-하이드록시-5-메톡시-페닐)메틸]-트리페닐-포스포늄 브로마이드.

청구항 10

[(2-하이드록-5-메톡시-페닐)메틸]-트리페닐-포스포늄 클로라이드.

청구항 11

[(3-브로모-2-[(1-에톡시카보닐피페리드-4-일)카보닐옥시]-5-메톡시-페닐)메틸]-트리페닐-포스포늄 클로라이드.

청구항 12

3-브로모-2-하이드록시-5-메톡시-벤질브로마이드.

청구항 13

[(3-브로모-2-하이드록시-5-메톡시-페닐)메틸]포스폰산 디메틸 에스테르.

청구항 14

4-(7-브로모-5-메톡시-벤조푸란-2-일)-1-에톡시카보닐-피페라딘.

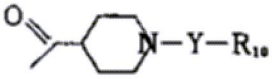
청구항 15

3-브로모-2-하이드록시-5-메톡시-벤조산 메틸 에스테르.

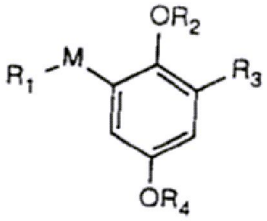
청구항 16

R_1이 하이드록시 또는 저급 알콕시이고 M이 카보닐이며, R_2가 수소이고, R_3이 할로겐이며, R_4가 저급 알킬이건, 또는 R_1이 일반식 $-P^+(R_7)(R_8)R_9X^-$(Ⅰb)의 그룹이고 M이 메틸렌이며 R_2가 수소이고, R_4가 메틸이고, R_7, R_8및 R_9가 비치환된 페닐이며 X^-가 브로마이드인 일반식(Ⅰ)의 화합물 또는 이의 염을 제조하기 위해, 일반식(Ⅱ)의 화합물 또는 이의 염을 R_1-C(=O)-그룹에 대해 m-위치에서 할로겐화시키고/거나, (b)R_1이 하이드록시이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_3이 수소 또는 할로겐이며 R_4가 저급 알킬이되, 단 R_4가

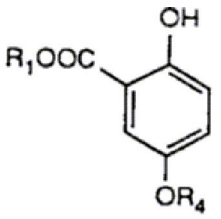
메틸 또는 에틸인 경우, R_3이 수소가 아닌 일반식(Ⅰ)의 화합물 또는 이의 염을 제조하기 위해, 일반식(Ⅲ)의 화합물 또는 이의 염을 파라포름알데히들 또는 트리옥산과 반응시키거나 또는 일반식(Ⅲ)의 화합물 또는 이의 염을 일반식(Ⅳ)의 화합물 또는 이의 염증의 그룹 X_1을 하이드록시메틸로 환원시키고/거나, (c) R_1이 할로겐이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_3이 수소 또는 할로겐인 일반식(Ⅰ)의 화합물 또는 이의 염을 제조하기 위해, 일반식(Ⅴ)의 화합물중의 하이드록시메틸 그룹을 할로메틸로 전환시키거나, 또는 일반식(Ⅲ)의 화합물을 파라포름알데히드 또는 트리옥산 및 할로겐화수소산과 반응시키고/거나, (d)R_1이 일반식 $-P(=O)(R_5)R_6$(Ⅰa)의 그룹, 일반식 $-P^+(R_7)(R_8)R_9X^-$(Ⅰb)의 그룹 또는 일반식 $-Si(R_7)(R_8)R_9$(Ⅰc)의 그룹이며, M은 메틸린이고, R_2는 수소이고 R_3이 수소 또는 할로겐이며, R_4가 저급 알킬이고, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 X^-가 일반식(Ⅰ)의 화합물에 대해 정의한 바와 같되, 단 R_1이 그룹 (Ⅰb)이고 R_4가 메틸이며, R_7, R_8 및 R_9가 비치환된 페닐이고, X^-가 브로마이드인 경우, R_3이 수소가 아닌 일반식(Ⅰ)의 화합물 또는 이의 염을 제조하기 위해서는, 일반식(Ⅵ)의 화합물을 일반식(Ⅶa),(Ⅶb) 또는 (Ⅶc)의 화합물 또는 이의 염과 반응시키거나 또는 일반식(Ⅳ)의 화합물을 먼저 마그네슘과 반응시킨 다음, 일반식(Ⅶd)의 화합물과 반응시키고/거나, (e)R_1이 일반식 $-P(=O)(R_5)R_6$(Ⅰa)의 그룹, 일반식 $-P^+(R_7)(R_8)R_9X^-$(Ⅰb)의 그룹 또는 일반식 $-Si(R_7)(R_8)R_9$(Ⅰc)의 그룹이고, M은 메틸린이고, R_2는 수소이고 R_3이 할로겐이며, R_4가 저급 알킬이고, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 X^-가 일반식(Ⅰ)의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 일반식(Ⅰ)의 화합물 또는 이의 염을 제조하기 위해 일반식(Ⅷ)의 화합물을 R_1-M 그룹에 대해 m-위치에서 할로겐화시키고/거나, (f)R_1이 일반식 $-P(=O)(R_5)R_6$(Ⅰa)의 그룹, 일반식 $-P^+(R_7)(R_8)R_9X^-$(Ⅰb)의 그룹 또는 일반식 $-Si(R_7)(R_8)R_9$(Ⅰc)의 그룹이고, M은 메틸린이고, R_2가일반식



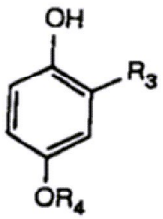
$N-Y-R_{10}$(Ⅰd)의 그룹이고 R_3이 할로겐이며, R_4가 저급 알킬이고, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 X^-가 일반식(Ⅰ)의 화합물에 대해 정의한 바와 같은 일반식(Ⅰ)의 화합물 또는 이의 염을 제조하기 위해 일반식(Ⅸ)의 화합물을 일반식(Ⅹ)의 화합물 또는 이의 염과 반응시키고, 경우에 따라, 생성된 화합물을 상이한 일반식(Ⅰ)의 화합물로 전환시키고, 본 발명의 방법에 따라 수득할 수 있는 이성체 혼합물을 개개의 성분으로 분리하고, 각 경우에 바람직한 이성체를 분리하고/하거나 본 방법에 따라 수득할 수 있는 유리 화합물을 염으로 전환시키거나 본 방법에 따라 수득할 수 있는 염을 상응하는 유리 화합물로 전환시킴을 특징으로 하여, 유리 형태 염 형태의 일반식(Ⅰ)의 화합물을 제조하는 방법.



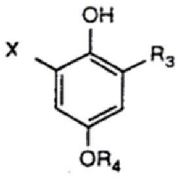
(Ⅰ)



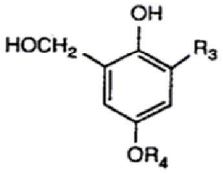
(Ⅱ)



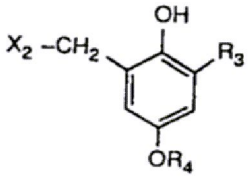
(Ⅲ)



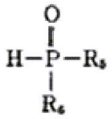
(IV)



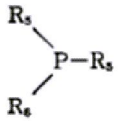
(V)



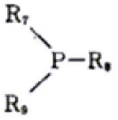
(VI)



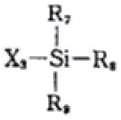
(VIIa)



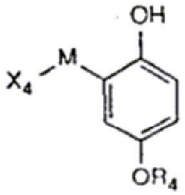
(VIIb)



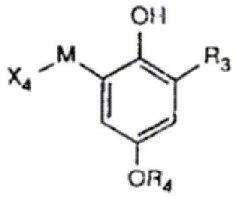
(VIIc)



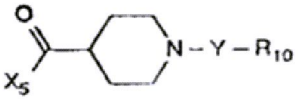
(VIId)



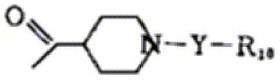
(VIII)



(IX)

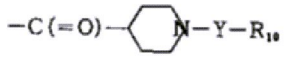


(X)

상기 식에서, R_4는 저급 알킬이고, R_1은 하이드록시, 할로겐, 일반식 $-P(=O)(R_5)R_6$(Ⅰa)의 그룹, 일반식 $-P^{+}(R_7)(R_8)R_9X^{-}$(Ⅰb)의 그룹 또는 일반식 $-Si(R_7)(R_8)R_9$(Ⅰc)의 그룹이며, M은 메틸린이고, R_2는 수소, 또는 일반식  의 그룹이며, R_3은 수소 또는 할로겐이거나; R_1은 하이드록시 또는

저급알콕시이고, M은 카보닐이며, R_2는 수소이고, R_3은 할로겐이며, 단, 일반식(Ⅷ) 및 (Ⅸ)에서 M은 메틸렌이고, 일반식(Ⅳ)에서 R_3은 할로겐이다.

R_5 및 R_6은 서로 독립적으로 저급 알킬, 저급알콕시 또는 N, N-디-저급 알킬아미노이거나 벤질, 벤질옥시, 페닐 또는 펜옥시(여기서, 이들 각각은 비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된다)이고, R_7, R_8, 및 R_9은 서로 독립적으로 저급 알킬;비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된 페닐 ; 또는 푸릴이며, X^-는 할로겐화수소산, 저급알칸설폰산 및 할로-저급 알칸 설폰산의 음이온이거나 또는 비치환되거나 저급 알킬 또는 할로겐에 의해 일치환된 벤젠술폰산의 음이온이고, Y는 직접 결합이고, R_{10}은 저급 알킬 ; 알릴; 시아노; 저급알칸설포닐; 할로-저급 알칸설포닐; 비치환되건 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일 -또는 이치환된 벤질; 또는 비치환되거나 저급 알킬 또는 할로겐에 의해 일치환된 벤젠설포닐이거나, 또는 Y는 구조식 -(C=O)-(Ⅰe)의 그룹 또는 구조식 -(C=S)-(Ⅰf)의 그룹이고, R_{10}은 할로겐, 저급 알킬, 할로-저급 알킬, 저급알콕시, 저급 알케닐옥시, 페닐-저급알케닐옥시, 할로-저급 알콕시 또는 저급 알킬티오이거나, 페닐, 펜옥시, 페닐티오, 벤질, 벤질옥시 또는 벤질티오(여기서, 이들 각각은 비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 힐로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된다.)이되, 단, X_1은 포밀 그룹, 카복시 또는 저급 알콕시카보닐이고, X_2 및 X_3은 할로겐이며, X_4는 일반식 $-P(=O)(R_5)R_6$(Ⅰa)의 그룹, 일반식 $-P^+(R_7)(R_8)R_9X^-$(Ⅰb)의 그룹 또는 일반식 $-Si(R_7)(R_8)R_9$(Ⅰc)의 그룹이고, X_5는 할로겐 또는 일반식 X_7-O-[여기서, X_7은 저급 알칸설포닐, 저급 알콕시카보닐옥시, 저급 알카노일 또는 일반식

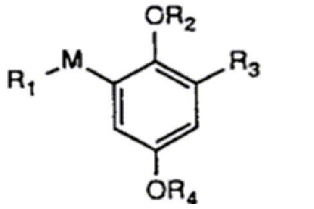


(Xa)

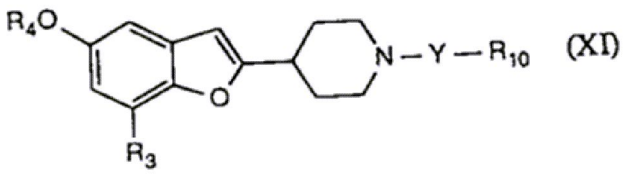
(여기서, Y 및 R_{10}은 상기 정의한 바와 같다)의 그룹이다]의 그룹이되, 단, R_1이 그룹(Ⅰb)(여기서, R_7, R_8, 및 R_9은 각각 비치환된 페닐이고, X^-는 브로마이드 이온이다)이고 M이 메틸렌이며 R_2가 수소이고, R_4가 메틸이 화합물(Ⅰ)에 있어서, R_3은 수소가 아니고, 또는 R_1이 하이드록시이고 M이 메틸렌이며, R_2가 수소이고, R_4가 메틸 또는 에틸인 화합물(Ⅰ)에 있어서도 R_3은 수소가 아니다.

청구항 17

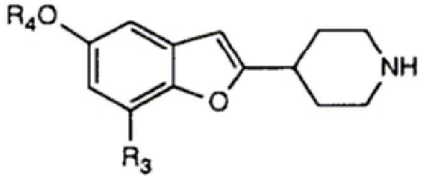
하기 일반식(ⅩⅠ) 또는 (ⅩⅡ)의 화합물 또는 이들의 염을 제조하기 위한, 유리 형태 또는 염 형태의 일반식(Ⅰ)의 화합물의 용도.



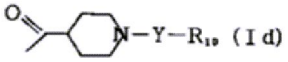
(Ⅰ)



(XI)



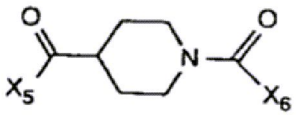
(XII)

상기 식에서, R_4는 저급 알킬이고, R_1은 하이드록시, 할로겐, 일반식 $-P(=O)(R_5)R_6$(Ⅰa)의 그룹, 일반식 $-P^+(R_7)(R_8)R_9X^-$(Ⅰb)의 그룹 또는 일반식 $-Si(R_7)(R_8)R_9$(Ⅰc)의 그룹이며, M은 메틸린이고, R_2는 수소, 또는 일반식  (Id)의 그룹이며, R_3은 수소 또는 할로겐이거나; R_1은 하이드록시 또는

저급알콕시이고, M은 카보닐이며, R_2는 수소이고, R_3은 할로겐이며, R_5 및 R_6은 서로 독립적으로 저급 알킬, 저급알콕시 또는 N, N-디-저급 알킬아미노이거나 벤질, 벤질옥시, 페닐 또는 펜옥시(여기서, 이들 각각은 비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된다)이고, R_7, R_8, 및 R_9은 서로 독립적으로 저급 알킬;비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된 페닐 ; 또는 푸릴이며, X^-는 할로겐화수소산, 저급알칸설폰산 및 할로-저급 알칸 설폰산의 음이온이거나 또는 비치환되거나 저급 알킬 또는 할로겐에 의해 일치환된 벤젠술폰산의 음이온이고, Y는 직접 결합이고, R_{10}은 저급 알킬 ; 알릴; 시아노; 저급알칸설포닐; 할로-저급 알칸설포닐; 비치환되건 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일 -또는 이치환된 벤질; 또는 비치환되거나 저급 알킬 또는 할로겐에 의해 일치환된 벤젠설포닐이거나, 또는 Y는 구조식 -(C=O)-(Ⅰe)의 그룹 또는 구조식 -(C=S)-(Ⅰf)의 그룹이고, R_{10}은 할로겐, 저급 알킬, 할로-저급 알킬, 저급알콕시, 저급 알케닐옥시, 페닐-저급알케닐옥시, 할로-저급 알콕시 또는 저급 알킬티오이거나, 페닐, 펜옥시, 페닐티오, 벤질, 벤질옥시 또는 벤질티오(여기서, 이들 각각은 비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 이치환된다.)이되, 단, R_1이 하이드록시이고 M이 메틸렌이며 R_2가 수소이고, R_4가 메틸 또는 에틸인 화합물(Ⅰ)에 있어서 R_3은 수소가 아니고, 일반식(ⅩⅠ) 또는 (ⅩⅡ)의 화합물에 있어서 R_3은 할로겐이다

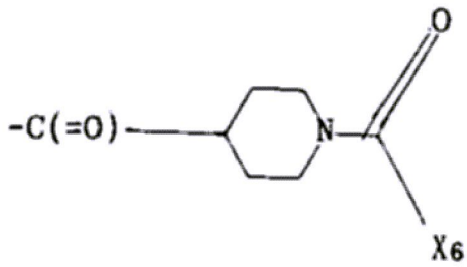
청구항 18

하기 일반식(ⅩⅤ)의 화합물 또는 이의 염.



(XV)

상기식에서, X_5는 할로겐 또는 일반식 X_7-O-[여기서, X_7는 저급 알칸설포닐, 저급 알콕시카보닐옥시, 저급 알카노일 또는 일반식



(XVa)의 그룹이다]의 그룹이고,

X_6은 저급 알콕시, 저급 알케닐옥시, 또는 비치환되거나 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및/또는 할로겐에 의해 치환된 페닐-저급 알콕시이다.

청구항 19

제 18 항에 있어서, X_5가 할로겐 또는 일반식 X_7-O-[여기서, X_7는 저급 알칸설포닐 또는 저급 알콕시카보닐이다)의 그룹이고, X_6이 저급 알콕시인 일반식(ⅩⅤ)의 화합물 또는 이의 염.

청구항 20

4-클로로카보닐-1-에톡시카보닐-피페리딘.

청구항 21

4-클로로카보닐-1-벤질옥시카보닐-피페리딘.

청구항 22

4-클로로카보닐-1-알릴옥시카보닐-피페리딘.

청구항 23

1-에톡시카보닐-4-메탄설포닐옥시카보닐-피페리딘.

청구항 24

1-에톡시카보닐-4-이소부틸옥시카보닐-피페리딘.

청구항 25

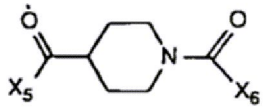
1-에톡시카보닐-4-피발로일옥시카보닐-피페리딘.

청구항 26

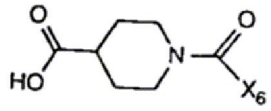
1,1'-비스(에톡시카보닐)피페리딘-4-카복실산 무수물.

청구항 27

일반식(ⅩⅧ)의 화합물 또는 이의 염을 그룹 R_5를 도입시킬수 있는 시약과 반응시키고, 경우에 따라, 생성된 화합물을 상이한 일반식(ⅩⅤ)의 화합물로 전환시키고/거나 본 방법에 따라 수득할 수 있는 유리 화합물을 염으로 전환시키거나 본 발명에 따라 수득할 수 있는 염을 유리 화합물로 전환시킴을 특징으로 하여, 일반식(ⅩⅤ)의 화합물 및 이의 염을 제조하는 방법.

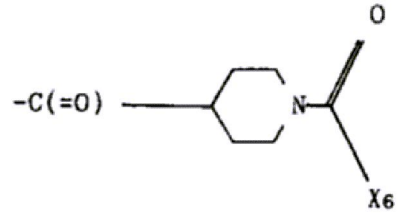


(XV)



(XVIII)

상기식에서, X_5는 할로겐 또는 일반식 X_7-O-[여기서, X_7는 저급 알칸설포닐 또는 저급 알콕시카보닐옥시, 저급 알카노일 또는 일반식

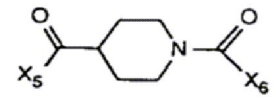


(XVa)의 그룹이다]의 그룹이고,

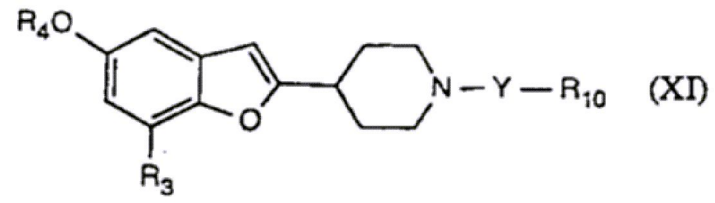
X_6은 저급 알콕시, 저급 알케닐옥시, 또는 비치환되거나 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및/또는 할로겐에 의해 치환된 페닐-저급 알콕시이다.

청구항 28

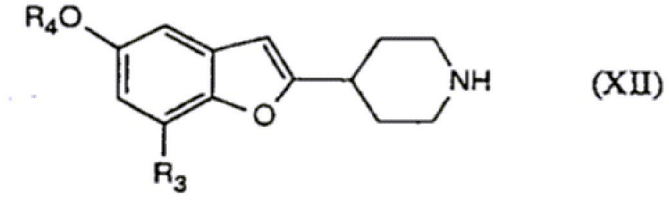
하기 일반식(ⅩⅠ) 또는 (ⅩⅡ)의 화합물 및 이들의 염을 제조하기 위한, 유리 형태 또는 염 형태의 일반식(ⅩⅤ)의 화합물의 용도.



(XV)

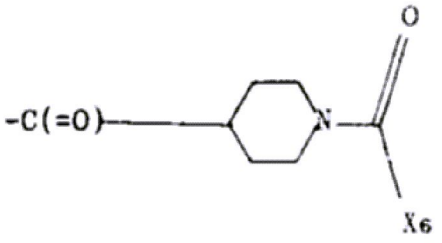


(XI)



(XII)

상기식에서, X_5는 할로겐 또는 일반식 X_7-O-[여기서, X_7는 저급 알칸설포닐 또는 저급 알콕시카보닐옥시, 저급 알카노일 또는 일반식

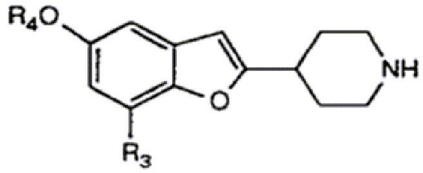


(XVa)의 그룹이다]의 그룹이고,

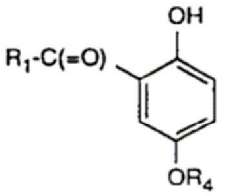
X_6은 저급 알콕시, 저급 알케닐옥시, 또는 비치환되거나 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및/또는 할로겐에 의해 치환된 페닐-저급 알콕시이고, R_3은 할로이고, R_4은 저급 알킬이며, Y는 그룹 -(C=O)-(Ⅰe)이고, R_{10}은 그룹 X_6이다.

청구항 29

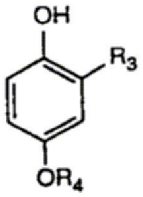
(g)일반식(Ⅲ')의 화합물 또는 이의 염을 저급 알칸올중에서 할로겐 원소로 처리하여 카복시 그룹에 대해 m-위치에서 할로겐화시키고, 존재하는 카복시 R_1-C(=O)-그룹은 에스테르화하여 저급 알콕시카보닐을 형성한 다음, 생성된 일반식(Ⅳ)의 화합물 또는 이의 염증의 그룹 X_1을 하이드록시메틸로 환원시키거나; 일반식(Ⅲ)의 화합물 또는 이의 염을 파라포름알데히드 던,S 트리옥산과 반응시키고 생성된 일반식(Ⅴ)의 화합물을 일반식HX_2의 할로겐화수소산의 존재하에 일반식(Ⅶc)의 화합물 또는 일반식(Ⅶc)의 화합물과 일반식 HX_2의 할로겐화수소산의 산 부가염과 반응시키거나 ; 또는 일반식(ⅩⅢ)의 화합물을 저급 알칸올중에서 할로겐 원자소 처리함으로써 일반식 $R_7(R_8)(R_9)P^+CH_2$- 그룹에 대해 m-위치에서 할로겐화시키고, (h) 각각의 경우, 생성된 일반식(ⅩⅣ)의 화합물을 일반식(ⅩⅤ)의 화합물 또는 이의 염과 반응시키며, (i) 생성된 일반식(ⅩⅥ)의 화합물을 폐환시켜 상응하는 일반식(ⅩⅦO의 화합물을 생성시킨 다음, (j)일반식 -C(=O)-R_6의 그룹을 일반식(ⅩⅦO의 화합물로부터 제거하고, 경우에 따라, 생성되는 유리 화합물을 산 부가염으로 전환시키거나 생성된 산 부가염을 유리 화합물 또는 상이한 산 부가염으로 전환시킴을 특징으로 하여, 일반식(ⅩⅡ)의 화합물 또는 약제학적으로 허용되는 이의 염을 제조하는 방법.



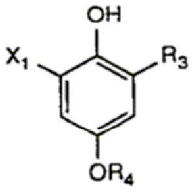
(XII)



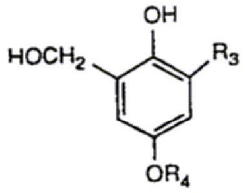
(III')



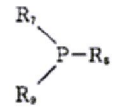
(III)



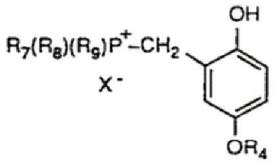
(IV)



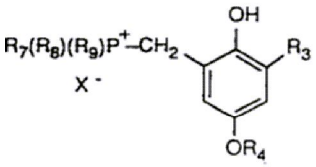
(V)



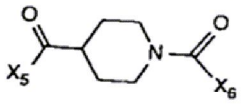
(Ⅶc)



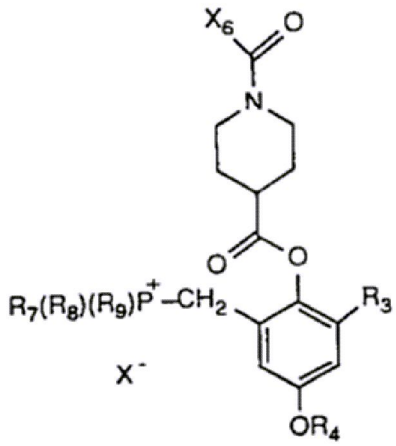
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

상기식에서, R_1은 저급 알콕시이고, R_3은 할로겐이며, R_4는 저급 알킬이고, R_7, R_8 및 R_9는 서로 독립적으로 저급 알킬, 또는 비치환되거나 페닐환에서 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 치환체에 의해 일- 또는 치환된 페닐 또는 헤테노아릴이며, X_1은 저급 알콕시카보닐이고, X_5는 할로겐 또는 일반식 X_7-O-[여기서, X_7은 저급 알칸설포닐, 저급 알콕시, 저급 알케닐옥시, 또는 비치환되거나 저급 알킬, 저급 알콕시, 니트로 및/또는 할로겐에 의해 치환된 페닐-저급 알콕시이지만, 단, 일반식(ⅩⅤ)의 화합물의 염에 있어서는 X_5는 할로겐, 저급 알칸설포닐옥시 또는 저급알콕시카보닐옥시이고, X_6은 저급 알콕시이다.

※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.